

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6

C10M 105/36 // C10N 30:00, 30:12,
40:24, 40:30

A1

(11) 国際公開番号

WO97/21792

(43) 国際公開日

1997年6月19日(19.06.97)

(21) 国際出願番号

PCT/JP96/03634

(22) 国際出願日

1996年12月12日(12.12.96)

(30) 優先権データ

特願平7/346907	1995年12月12日(12.12.95)	JP
特願平8/21880	1996年1月12日(12.01.96)	JP
特願平8/47964	1996年2月8日(08.02.96)	JP
特願平8/286099	1996年10月7日(07.10.96)	JP
特願平8/301264	1996年10月25日(25.10.96)	JP

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

新日本理化学株式会社

(NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP]

〒612 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 Kyoto, (JP)

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)

川原康行(KAWAHARA, Yasuyuki)[JP/JP]

〒611 京都府宇治市木幡西浦49番地

リジェール柳田207号 Kyoto, (JP)

斎藤未来生(SAITO, Mikio)[JP/JP]

伏見一郎(FUSHIMI, Ichiro)[JP/JP]

〒610-01 京都府城陽市久世芝ケ原131-64 Kyoto, (JP)

三矢恭久(MITSUYA, Yasuhisa)[JP/JP]

〒520-11 滋賀県高島郡高島町大字永田402番地 Shiga, (JP)

吉田安久(YOSHIDA, Yasuhisa)[JP/JP]

〒611 京都府宇治市明星町2-41-27 Kyoto, (JP)

渡嘉敷通秀(TOKASHIKI, Michihide)[JP/JP]

〒612 京都府京都市伏見区深草石峰寺山町31番地 Kyoto, (JP)

(74) 代理人

弁理士 久保田耕平(KUBOTA, Kohei)

〒101 東京都千代田区三崎町二丁目9番5号

水道橋TJビル4階 久保田特許商標事務所 Tokyo, (JP)

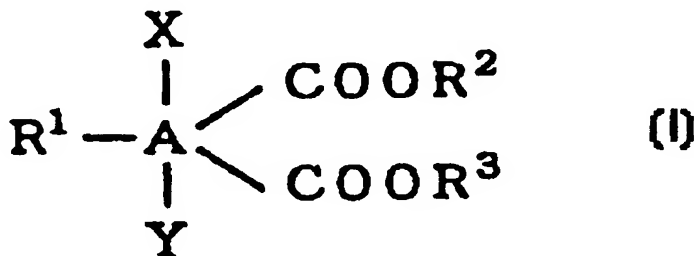
(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

国際調査報告書

(54) Title: LUBRICATING OIL

(54) 発明の名称 潤滑油

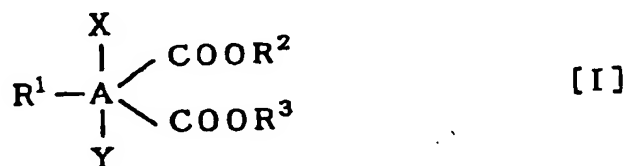


(57) Abstract

A lubricating oil containing an ester of an alicyclic polycarboxylic acid represented by general formula (I), wherein A represents a cyclohexane or cyclohexene ring, R¹ represents hydrogen or a methyl group, X represents hydrogen or COOR⁴, Y represents hydrogen or COOR⁵, and R², R³, R⁴, and R⁵ represent each a branched alkyl group having 3 to 18 carbon atoms. This lubricating oil has a good hydrolysis stability and is suitable for use as a lubricating oil for metal working, a lubricating oil for a refrigerator, and the like.

(57) 要約

本発明は、下記の一般式[I]



(Aはシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を、R¹は水素またはメチル基を、Xは水素またはCOOR⁴を、Yは水素またはCOOR⁵を、R²、R³、R⁴、R⁵は炭素数3～18の分岐状アルキル基等を、それぞれ表す)で表される脂環式ポリカルボン酸エステルを含有する潤滑油に関する。この潤滑油は加水分解安定性に優れ、金属加工用潤滑油または冷凍機用潤滑油等として好適に使用される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SK	スロバキア
BB	バルバドス	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	SS	スーダン
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MD	モルドバ	SI	スロベニア
BF	ブルkina・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TD	チャド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MW	モザンビーク	TR	トルコ
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CH	スイス	KE	ケニア	NL	オランダ	US	米国
CI	コート・ジボワール	KG	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CM	カメルーン	KR	大韓民国	PT	ポルトガル	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン				
DK	デンマーク	SK	スロバキア				

明 細 書

潤 滑 油

発明の技術分野

本発明は、潤滑油に関するものであり、さらに詳しくは、加水分解安定性に優れた有機酸エステルを含有する潤滑油、例えば、工業用潤滑油、自動車用潤滑油および船舶用潤滑油等、特に、金属の切削、圧延、研削、プレス加工、鍛造、押出し加工、引抜き加工等の油剤として用いられる金属加工用潤滑油のほか、冷凍機用潤滑油、油圧作動油等の工業用潤滑油に関するものである。

さらに、本発明は、水溶性油剤として用いられる金属加工用潤滑油、特に、水とのエマルジョンとして用いられる冷間圧延用潤滑油およびフロンを冷媒として用いるカークーラー、冷凍冷蔵庫等の冷凍機用潤滑油等に適した耐加水分解性潤滑油基油を提供するものである。

背景技術

潤滑油にとって、加水分解安定性は水分その他の夾雑物の共存下においてもその潤滑性能を維持するための一つの基本的な要求品質であり、特に、切削油剤、鉄鋼用またはアルミ用圧延油剤、プレス加工用潤滑剤、引抜き油剤等の金属加工用潤滑油、油圧作動油、繊維用油剤等エマルジョンとしてまた水の混入条件下で使用される潤滑油、また、フロンを冷媒とする冷凍機用潤滑油等にとっては加水分解安定性は不可欠な性能として要求されている。

従来、切削、圧延、研削、プレス加工、鍛造、押出し加工、引抜き加工等の金属加工用油剤としては、鉱油や油脂類を用いる不水型油剤と、これらの基油を界面活性剤により水に溶解させるか、またはエマルジョンにした水溶性油剤が用いられてきた。近年、生産性向上のために加工

速度が大きくなる傾向に伴い加工面の冷却が重要性を増し、また、油剤の引火を避けるため難燃化が求められている。水溶性油剤は、経済性、冷却性、そして安全性の面で不水型油剤と比べて優れており、水溶性油剤の比重が大きくなっている。

しかしながら、水溶性油剤は不水型油剤に比べて、特に低速加工条件下での潤滑性が劣ることが欠点であり、この欠点解消の目的で、これまでナフテン系鉱油が主であった水溶性油剤に対して、潤滑性を改善した油剤として、天然油脂や合成エステルも基油として、または基油に対する添加剤として使用されるようになってきた。

水溶性油剤は、一般に、前述の油脂および／または合成エステルに界面活性剤およびその他必要な添加剤を配合したものを、水に10倍～100倍に希釈して使用する。この水溶性油剤は鉱油を用いたものに比べ潤滑性は良好である。しかしながら、エステルであるので、加水分解されるという欠点を持っている。そのため、水系加工油として長時間使用または長期間貯蔵すると、エステルが加水分解により酸とアルコールに分解し、油剤の性能が変化してくる。その結果、金属に錆や腐食を生じたり、油剤が分離不均一化して加工性能が劣化したりする。さらに、不水型油剤においても、油性剤成分としてエステルが用いられており、加水分解による油剤の性能劣化が問題となることもある。

また、金属圧延用潤滑油の場合も薄板圧延用の冷間圧延油には、潤滑性の優れた天然油脂、中でも比較的変質しにくい牛脂が水とのエマルジョンの形で用いられてきているが、近年、圧延速度の高速化に伴う圧延油の温度上昇により、牛脂の加水分解およびそれに起因する種々の問題が生じている。

すなわち、圧延油を高温条件下、エマルジョン状態で使用すると、加水分解により牛脂中より遊離脂肪酸が発生し、それが鉄などの金属と反応して石鹼を生成し、油の性能を劣化させる。石鹼は油、水、鉄粉と混じり合って、除去、清掃が困難なスカムを形成する。さらに、その堆積物は引火しやすく、重大な事故の原因ともなりうる。また、石鹼を多く

含むスカムがエマルジョン中に夾雑すると、なじみ効果、すなわち、表面粗さを減少させる効果が過度になり、ロール表面を早期に磨耗させることもある。

一方、牛脂に代わるものとして各種合成エステル、例えば、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトールなどのネオペンチルポリオールとオレイン酸とのエステルや、2-エチルヘキサノールまたはイソブタノールなどの分岐状アルコールと直鎖状脂肪酸とのエステルなどを使用することも検討されている。これらは、牛脂に比べて高価であるが熱安定性が良いなどの特徴がある。しかしながら、加水分解に対しては牛脂と同様に安定性が充分でない。

また、従来、使用されてきた冷凍機の冷媒として分子中に塩素原子を含有するフロン、例えばCFC-11（トリクロロモノフルオロメタン）、CFC-12（ジクロロジフルオロメタン）、HCFC-22（モノクロロジフルオロメタン）等の揮発物がオゾン層を破壊し、また、地球温暖化の原因となり、人体や地球環境に様々な悪影響を及ぼすことが徐々に判明するに伴い、CFCは既に製造禁止となり、HCFCは段階的に数量を減らしていくことが国際的な取り決めとなっている。そこで、近年、塩素原子を含有せず、オゾン層を破壊することのないHFC-134aを代表とする代替フロンに切り換えられつつある。従来の塩素含有フロンは、鉱油系潤滑油と相溶性が良好であるため、冷凍機用潤滑油として鉱油系潤滑油が用いられていたが、HFC-134a等の代替フロンは、塩素含有フロンに比べて分子極性がより高いため、鉱油系潤滑油との相溶性が不良である。

そこで、代替フロン用潤滑油として、相溶性の良好なポリグリコール類（ポリアルキレングリコール、ポリエーテル）またはエステル類が使用されるようになってきたが、ポリグリコール類は電気絶縁性に問題があり、カーエアコン圧縮機には使用可能であるが、モーター内蔵型の密閉型冷凍圧縮機には使用不能である。一方、エステル類は電気絶縁性が高いのでいずれの用途にも使用可能であり、特にネオペンチルポリオー

ルと一価のカルボン酸のエステルが実用に供されている。

しかし、これらのポリオールエステルであっても直鎖状カルボン酸のエステルは加水分解安定性に難点があるため、分岐状カルボン酸と直鎖状カルボン酸の混合酸または分岐状カルボン酸のみのエステルが用いられている。それでも加水分解安定性は充分でなく、冷凍機の組立や補修の際には空気や水分の管理が必要とされるなど煩雑な操作が要求されている。

このような状況において、各種の分野で耐加水分解性の良好な潤滑油が不可欠なものとなり、その開発が切望されてきた。

発明の開示

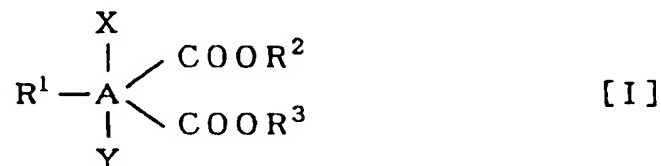
本発明の第一の目的は、前記のような金属加工用潤滑油、冷凍機用潤滑油等の開発状況に鑑み、加水分解安定性に優れた新規な潤滑油を提供することにある。

また、本発明の第二の目的は、耐加水分解性に良好な合成エステル系潤滑油基油を提供することにある。

さらに、本発明の第三の目的は、加水分解安定性に優れた合成エステル系潤滑油基油を提供し、該潤滑油基油を含有する各種金属加工用潤滑油、特に金属圧延用潤滑油、および冷凍機用潤滑油のほか多分野で使用可能な潤滑油を提供することにある。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、特定の脂環式ポリカルボン酸エステルが加水分解安定性に優れていることを見だし、さらに、該脂環式ポリカルボン酸エステルを潤滑油基油として用いることにより所定の目的を達成できることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、一般式〔I〕



(上記一般式 [I] において、A はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、R¹ は水素原子またはメチル基を表し、X は水素原子または COOR⁴ を表し、Y は水素原子または COOR⁵ を表し、R²、R³、R⁴、R⁵ は互いに同一でもまたは異なるものでもよく、炭素数 3 ～ 18 の分岐状のアルキル基、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素数 1 ～ 18 の直鎖状のアルキル基または炭素数 2 ～ 18 の直鎖状のアルケニル基を表す。)

で表される脂環式ポリカルボン酸エステル (以下、必要に応じ「本エステル」という。) の 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする潤滑油に関するものである。

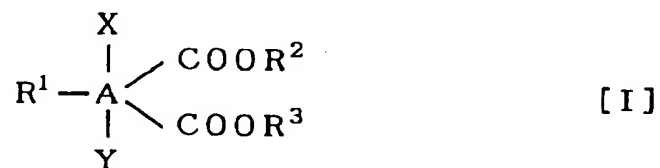
また、本発明は、上記一般式 [I] で表される脂環式ポリカルボン酸エステルの 1 種または 2 種以上を含有する金属加工用潤滑油、特に金属圧延油、切削油およびプレス加工用潤滑油ならびに冷凍機用潤滑油を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の潤滑油の成分として用いられる脂環式ポリカルボン酸エステルについて説明する。

脂環式ポリカルボン酸エステル

脂環式ポリカルボン酸エステルは、次の一般式 [I] で表される。



上記一般式 [I] において、A はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、R¹ は水素原子またはメチル基を表し、X は水素原子または COOR⁴ を表し、Y は水素原子または COOR⁵ を表し、R²、R³、R⁴、R⁵ は互いに同一でもまたは異なるものでもよく、炭素数 3 ～ 18 の分岐状のアルキル基、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基、炭

素数 1 ～ 18 の直鎖状のアルキル基または炭素数 2 ～ 18 の直鎖状のアルケニル基を表す。

本エステルは、所定の酸成分とアルコール成分とを常法に従って、好ましくは窒素等の不活性化ガス雰囲気下において、エステル化触媒の存在下または無触媒下で加熱攪拌しながらエステル化することにより調製される化合物である。

本エステルを構成する酸成分としては、シクロアルカンポリカルボン酸またはシクロアルケンポリカルボン酸およびそれらの無水物が挙げられ、その 1 種または 2 種以上の化合物を混合して用いることができる。各々のカルボキシル基の置換位置は、シクロヘキサン環またはシクロヘキセン環のいずれでもよく、特に限定されるものではない。

具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸およびそれらの無水物が例示され、これらのうち、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびそれらの無水物が好ましい。

酸成分は上記酸を単独で用いることが可能であり、また、2 種以上の酸を用いてエステル化することも可能である。

本エステルを構成するアルコール成分としては、炭素数 3 ～ 18 の分

岐状アルコール、炭素数3～10のシクロアルコールまたは炭素数1～18の直鎖状アルコールが挙げられる。

具体的な分岐状アルコールとしては、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノール、2-メチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、イソオクタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、イソデカノール、イソウンデカノール、イソドデカノール、イソトリデカノール、イソテトラデカノール、イソペンタデカノール、イソヘキサデカノール、イソオクタデカノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、イソノナノール等が例示される。

また、シクロアルコールとしては、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等を例示することができる。

さらに、直鎖状アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-トリデカノール、n-テトラデカノール、n-ペンタデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール、9-オクタデセノール等を例示することができる。

特に、イソブタノール、シクロヘキサノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、イソデカノール、イソウンデカノール、イソトリデカノール、イソオクタデカノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノールおよびn-オクタデカノール等が好ましい。

アルコール成分としては、上記アルコールを単独でエステル化反応に

供することが可能であり、また、2種以上のアルコールを混合して用いることも可能である。

エステル化反応を行うに際し、アルコール成分は、例えば、酸成分1当量に対して1～1.5当量、好ましくは1.05当量～1.2当量程度用いられる。

さらに、前記酸成分またはアルコール成分の代わりに当該酸成分の低級アルコールエステルおよび／または当該アルコール成分の酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いて、エステル交換反応により脂環式ポリカルボン酸エステルを得ることも可能である。

エステル化触媒としては、ルイス酸類、アルカリ金属類、スルホン酸類等が例示される。具体的には、ルイス酸としては、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体が例示され、アルカリ金属類としてはナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等が例示され、さらに、スルホン酸類としてはパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸等が例示される。その中でも炭素数3～8の有機チタン化合物、炭素数1～4のナトリウムアルコキシド、パラトルエンスルホン酸が好ましい。その使用量は、例えば、エステル合成原料である酸成分およびアルコール成分の総重量に対して0.1重量%～1重量%程度用いられる。

エステル化温度としては、150℃～230℃が例示され、通常、3時間～30時間で反応は完結する。

エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下または常圧下にて留去する。引き続き、慣用の精製方法、例えば、液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理等の吸着精製等により、生成エステルを精製することができる。

また、本発明に係る脂環式ポリカルボン酸エステルは、相当する芳香族ポリカルボン酸エステルを核水添することによっても製造することができる。

かくして得られる脂環式ポリカルボン酸分岐状アルキルエステルおよびシクロアルキルエステルの中でも、特に、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシク

ロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソトリデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソオクタデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘブチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソトリデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソオクタデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘブチル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘブチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソトリデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソオクタデシル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、4-メチル-

1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-メチル-
1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、4-メチル-
1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-
メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメ
チルヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ
(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘ
キサンジカルボン酸ジイソデシル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサ
ンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサ
ンジカルボン酸ジイソトリデシル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサ
ンジカルボン酸ジイソオクタデシル、3-メチル-4-シクロヘキセン
-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、3-メチル-4-シクロヘキセン
-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、3-メチル-4-シクロ
ヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、3-メチル-4-シ
クロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、3-
メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-
トリメチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジ
カルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、3-メチル-4-
シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシル、3-メチル-4-
シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソウンデシル、3-メチ
ル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソトリデシル、3-
メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソオクタデ
シル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソ
ブチル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシ
クロヘキシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン
酸ジイソヘプチル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカル
ボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-
1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メ
チル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチ
ル-4-ヘプチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカ

ルボン酸ジイソデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソウンデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソトリデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソオクタデシルよりなる群から選択される1種または2種以上のエステル等が推奨される。

また、脂環式ポリカルボン酸直鎖状アルキルエステルは、通常、前記の脂環式ポリカルボン酸分岐状アルキルエステルおよび／またはシクロアルキルエステルの1種または2種以上と併用して用いることが好ましい。

脂環式ポリカルボン酸直鎖状アルキルエステルの具体例としては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジオクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジウンデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジドデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジテトラデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジヘキサデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジオクタデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジオクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジドデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジテトラデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジヘキサデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジオクタデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジヘプチル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジオクチル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジウンデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジドデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジテトラデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジヘキサデ

シル、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジオクタデシル、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジヘプチル、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジオクチル、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジデシル、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジウンデシル、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジドデシル、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジテトラデシル、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジヘキサデシル、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジオクタデシル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジウンデシル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジドデシル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジテトラデシル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジヘキサデシル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジオクタデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジウンデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジドデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジテトラデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジヘキサデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジオクタデシルよりなる群から選択される1種または2種以上のエステル等を例示することができる。

さらに、アルコール成分として分岐状アルコールおよび／またはシクロアルコールの1種または2種以上と直鎖状アルコールの1種または2

種以上とを混合したものを用いて脂環式ポリカルボン酸混合基エステルを合成することも可能である。

かくして得られる脂環式ポリカルボン酸エステル組成物におけるアルコール成分中、炭素数1～18の直鎖状アルコールの総含有率は50モル%以下であることが推奨される。とりわけ、炭素数12～18の直鎖状アルコールの総含有率が50モル%を超える場合はエステルの融点が高くなり流動性が悪くなる傾向が認められる。

一般に、エステルが水と共存する状態で高温にさらされたとき、所定のカルボン酸とアルコールに分解する。ここでエステルの加水分解生成物の酸価の上昇が小さければ加水分解が抑制されていることを示すものであり、安定性が大と考えられる。この方法で比較すると、例えば、従来から金属加工用潤滑油の基油として用いられてきた牛脂、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸イソブチル、トリメチロールプロパンのオレイン酸エステルは、酸価の上昇が大きく、油中に浸漬した鉄片の重量変化が大きく、鉄、銅、アルミニウム等の金属片の表面も腐食などにより状態が変化する。また、脂肪族ポリカルボン酸エステルおよび芳香族ポリカルボン酸エステルも酸価の上昇が大きい。

これに対し、シクロアルカンポリカルボン酸エステルまたはシクロアルケンポリカルボン酸エステルは酸価の上昇が小さく、また、鉄片の重量変化が僅かで、金属表面の見かけの変化も殆ど観察されない高度の耐加水分解性を有する。

潤滑油中における本エステルの含有量としては10重量%以上が推奨される。10重量%未満では加水分解安定性に難点が生ずるおそれがある。

次に、本発明の脂環式ポリカルボン酸エステルを含有する耐加水分解性潤滑油基油を用いた金属加工用潤滑油および冷凍機用潤滑油について説明する。

金属加工用潤滑油

本エステルは金属加工用潤滑油の基油として好適であり、基油として

は、本エステルを単独でまたは本エステルに他の基油、例えば鉱油、合成炭化水素油、動植物油、本エステル以外のエステル（以下「併用エステル」という）よりなる群から選択される１種または２種以上を混合したものも用いることが可能である。

鉱油としては、通常、パラフィン基系原油、中間基系原油、ナフテン基系原油等の常圧および減圧蒸留により得られる潤滑油留分が例示される。

合成炭化水素油としては、低分子量ポリブテン、低分子量ポリプロピレン、さらには、炭素数８～１４の α -オレフィンオリゴマーおよびこれらの水添化合物、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等が例示される。

動植物油としては、牛脂、豚脂、パーム油、ヤシ油、なたね油等が例示される。

併用エステルとしては、脂肪酸モノエステル、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステル、フタル酸エステル、トリメリット酸エステルおよびポリオールエステル等が例示される。

金属加工用潤滑油中における鉱油、合成炭化水素油、動植物油および／または併用エステルの含有量としては、組成物全重量基準で１０重量％～９０重量％が推奨される。

本発明に係る金属加工用潤滑油には、その基油の性能を向上させるために界面活性剤、極圧添加剤、防錆剤、気相防錆剤、金属防食剤、カップリング剤、流動点降下剤、増粘剤、防腐殺菌剤、消泡剤、染料、香料その他の添加剤の１種または２種以上を適宜配合することも可能である。これらの添加剤の配合量は、従来の金属加工用潤滑油の配合量と同様である。金属加工用潤滑油の添加剤として所定の効果を奏する限り特に限定されるものではないが、その具体的な例を以下に示す。

界面活性剤としては、脂肪酸石ケン、硫酸エステルタイプ、スルホン酸タイプのアニオン系およびポリオキシエチレンタイプ、多価アルコールタイプ、アルキロールアミドタイプの非イオン系等がある。

極圧添加剤としては、塩素化パラフィン、塩素化脂肪酸、塩素化脂肪酸エステル等の塩素系、硫化鉱油、硫化油脂等の硫黄系、リン酸エステル、亜リン酸エステルなどのリン系等が主であるが、有機金属化合物、固体潤滑剤を配合することもある。

防錆剤としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、トリエタノールアミン等のアミン類、オレイン酸ジエタノールアミド、アジピン酸シクロヘキシルアミド等のアミド類、ソルビタンオレエート等のエステル類、セバシン酸等の二塩基酸類、亜硝酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩等の無機系のものがある。

気相防錆剤としては、低級アミンの亜硝酸塩、モルホリン、シクロヘキシルアミン等がある。

金属防食剤としては、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン、メルカプトベンゾチアゾール、チアジアゾール、ポリスルフィド等がある。

カップリング剤としては、ブチルジグリコール、ブチルセロソルブ等がある。

流動点降下剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等がある。

増粘剤としては、ポリアルキレングリコール類、セルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ等がある。

防腐殺菌剤としては、*o*-フェニルフェノール、*p*-クロロ-*m*-キシレノール等のフェノール系、ヘキサヒドロトリアジン、2-ヒドロキシメチル-2-ニトロ-1,3-プロパンジオール等のホルムアルデヒド供与体がある。

消泡剤としては、シリコーン、高級アルコール、ポリアルキレングリコール、フッ素系ポリエーテル等がある。

上記の方法により調製した金属加工用潤滑油を水溶性油剤として使用する場合には、水で10倍ないし100倍に希釈して使用することができる。

また、本エステルは、金属加工用潤滑油のうち、金属圧延用潤滑油の

基油としても好適である。金属圧延用潤滑油の基油としての本エステルに鉱油、合成炭化水素油、動植物油、併用エステルを混合したものも使用することができるが、加水分解安定性を損なわないように50重量%以下とすることがさらに好ましい。また、金属圧延用潤滑油に適するように基油の性能を向上させるために油性剤、極圧剤、粘度指数向上剤、酸化防止剤、防錆剤、乳化剤、金属不活性剤、金属腐食防止剤、消泡剤等の公知の添加剤の1種または2種以上を適宜配合することも可能であり、所定の効果を奏する限り、特に限定されるものではないが、その具体的な例を以下に示す。

油性剤としては、高級脂肪酸、高級アルコール等があり、通常、基油に対して0.1重量%～2重量%添加するのが良い。

極圧剤としては、アルキルホスフェート、ジアルキルホスフェート、アルキルポリエチレンオキシホスフェート等があり、通常、基油に対して0.1重量%～5重量%添加するのが良い。

粘度指数向上剤としては、ポリアルキルメタクリレート、エチレン-プロピレンコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー等があり、通常、基油に対して1重量%～20重量%添加するのが良い。

酸化防止剤としては、フェノール系、アミン系、硫黄系等のものがあり、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、フェニル- α -ナフチルアミン、オクチルフェニル- α -ナフチルアミン、p,p'-ジオクチルジフェニルアミン、ジベンジルジサルファイド等を用いることができる。これらの酸化防止剤は、通常、基油に対して0.01重量%～5重量%、好ましくは0.1重量%～2重量%添加するのが良い。

乳化剤としては、脂肪酸アミン石けん、スルホン酸塩、エステル系ノニオン、エーテル系ノニオン等があり、通常、基油に対して0.2重量%～10重量%添加するのが良い。

金属不活性剤および腐食防止剤としては、ベンゾトリアゾール、アルキルベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、チアジアゾール誘導体等を使用できる。これらの金属不活性剤および腐食防止剤は、基油に対して0.01重量%～1重量%添加するのが良い。

冷凍機用潤滑油

さらに、本エステルは、冷凍機用潤滑油に用いることができ、基油として本エステルまたは本エステルに他のエステル（以下「併用エステル」という）の1種または2種以上の化合物を混合することにより冷凍機用潤滑油基油を調製することができる。

冷凍機用潤滑油にとって、特に好ましい脂環式ポリカルボン酸エステルは、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘブチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸テトラ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)等を挙げることができ、これらは、2種以上混合して用いるこ

ともできる。

併用エステルとしては、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステル、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、およびポリオールエステル等が挙げられるが、体積固有抵抗、フロンとの相溶性、粘度等の冷凍機用潤滑油としての物性バランスを考慮した場合、ネオペンチルポリオールと一価のカルボン酸からなるポリオールエステルが特に好ましい。ポリオールエステルは、多価アルコール成分としてネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等、また、酸成分としてイソ酪酸、2-エチル酪酸、イソバレリン酸、ピバリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸等からなるエステルが推奨される。

冷凍機用潤滑油中における併用エステルの含有量としては、10重量%～90重量%が推奨される。

本発明に係る冷凍機用潤滑油には、基油の性能を向上させるために酸化防止剤、金属不活性剤、摩耗防止剤、消泡剤、加水分解抑制剤等の添加剤の1種または2種以上を適宜配合することも可能である。所定の効果を奏する限り特に限定されるものではないが、その具体的な例を以下に示す。

酸化防止剤としては、前記の金属圧延用潤滑油に用いられるフェノール系、アミン系、硫黄系等のものと同一のものを同量使用することができる。

金属不活性剤としては、前記の金属圧延用潤滑油に用いられるベンゾトリアゾール等と同一のものを同量使用することができる。

摩耗防止剤としては、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、アルキルフェニルホスフェート類、トリブチルホスフェート、ジブチルホスフェート等のりん酸エステル類、トリブチルホスファイト、ジブチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト等の

亜りん酸エステル類が一般的である。これらの摩耗防止剤は、基油に対して0.01重量%～5重量%、好ましくは0.01重量%～2重量%配合するのが良い。

消泡剤としては、液状シリコンが適しており、好ましくは基油に対して0.0005重量%～0.01重量%の量で添加される。

加水分解抑制剤としては、エポキシ化合物、例えば、アルキルグリシジルエーテル類、アルキレングリコールグリシジルエーテル類、脂環式エポキシ化合物類、フェニルグリシジルエーテルおよびその誘導体であり、配合量としては、基油に対して0.05重量%～2重量%が適当である。

実施例

以下、実施例および比較例に基いて本発明を具体的に説明する。なお、各実施例等における潤滑油の特性は次の方法により評価した。

加水分解安定性試験

内径6.6mm、高さ30cmのガラス試験管に長さ4cmの鉄、銅およびアルミニウムの針金を入れ、試料エステルを2.0g、蒸留水を0.2g秤りとり。アスピレーターで脱気しながらその試験管を封じ、オープンに入れて160℃で16時間加熱する。その後試料エステルを取り出し、酸価を測定するとともに鉄線の表面状態を目視にて観察し、以下のように3段階に評価する。

○：変化はない

△：若干の変色みられる

×：黒色に変化する

なお、冷凍機用潤滑油として評価する場合は、オープン中175℃で20時間加熱する。

動粘度

ウベローデ粘度計を用いてJIS-K-2283に準拠して測定する。

流動点

JIS-K-2269に準拠して測定する。

体積固有抵抗

J I S - C - 2 1 0 1 に準拠して 2 5 °C にて測定する。

フロン相溶性試験

ガラス管に試料油が 1 0 重量% となるように試料油とハイドロフルオロカーボン冷媒 H F C - 1 3 4 a を加えて封管し、- 6 0 °C ~ 1 0 0 °C での二相分離温度を測定する。

製造例 1

攪拌機、温度計、冷却管付き水分分留器を備えた 4 ツ口フラスコに 4 - シクロヘキセン- 1, 2 - ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と 1, 3 - ブタジエンとを通常のディールス- アルダー反応をすることにより調製した）1 5 2. 1 g（1 モル）、2 - エチルヘキサノール 2 8 6. 5 g（2. 2 モル）を仕込み、テトライソプロピルチタネート触媒の存在下、減圧下にて 2 0 0 °C まで昇温した。生成した水を水分分留器にとりながらエステル化反応を約 9 時間行った。反応後、過剰の 2 - エチルヘキサノールを蒸留で除去し、苛性ソーダで中和し、その後中性になるまで水洗した。次いで活性炭処理を行い、濾過後、4 - シクロヘキセン- 1, 2 - ジカルボン酸ジ（2 - エチルヘキシル）3 4 3. 2 g を得た。酸価および動粘度を第 1 表に示す。

製造例 2 ~ 1 3

製造例 1 と同様の方法により、第 1 表に示す各エステル調製した。各エステルの酸価および動粘度を同表に示す。

製造例 1 4

製造例 1 と同様の反応装置、反応容器に、トリメリット酸無水物 1 9 2. 0 g（1. 0 モル）、イソデカノール 5 2 2. 1 g（3. 3 モル）を仕込み、製造例 1 と同様の方法でエステル化を行い、トリメリット酸トリイソデシル 5 9 8 g を得た。続いて、トリメリット酸トリ（イソデシル）8 0 g（0. 1 5 モル）をオートクレーブにとり、核水素化触媒存在下、1 3 0 °C にて、水素圧力 5 0 Kg/cm² G の条件下で 1 時間水素化を行い、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸トリ（イソデシル）7 7 g を得た。酸価および動粘度を第 1 表に示す。

第1表 エステルの性状

製造例	エステル名 [略称]	酸価 [mgKOH/g]	動粘度 [mm ² /s] 40℃	動粘度 [mm ² /s] 100℃
1	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル) [DOTP]	0.01	17.8	3.4
2	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(イソデシル) [DIDTP]	0.02	29.9	4.8
3	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-テトラデシル)	0.02	30.1	6.0
4	混合エステル1	0.03	28.4	5.2
5	混合エステル2	0.03	28.4	5.0
6	4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	18.8	3.6
7	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	18.0	3.4
8	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソデシル)	0.01	29.8	4.8
9	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-テトラデシル)	0.02	30.4	6.2
10	混合エステル3	0.02	30.1	5.2
11	4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.02	19.0	3.7
12	1,3-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	15.1	3.4
13	1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル	0.02	29.7	5.6
14	1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸トリ(イソデシル)	0.03	89.0	10.0

混合エステルの組成：酸成分／アルコール成分

混合エステル1：4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸／n-テトラデカノール50モル%とイソデカノール50モル%との混合物

混合エステル2：4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸／n-テトラデカノール30モル%とイソデカノール70モル%との混合物

混合エステル3：1,2-シクロヘキサンジカルボン酸／n-テトラデカノール50モル%とイソデカノール50モル%との混合物

製造比較例 1 ～ 4

製造例 1 と同様の方法により、第 2 表に示す各エステルを得た。各エステルの酸価および動粘度を第 2 表に示す。

第 2 表 エステルの性状

製造 比較例	エステル名 [略称]	酸 価 [mgKOH/g]	動粘度 [mm ² /s]	
			40℃	100℃
1	トリメチロールプロパントリオレート [TMPトリオレート]	0.02	58.9	11.2
2	パルミチン酸 2-エチルヘキシル	0.02	8.1	2.7
3	ステアリン酸 イブガル	0.03	7.5	2.5
4	トリメリット酸トリ (2-エチルヘキシル) [TOTM]	0.01	97.3	8.9
5	牛脂	2.66	41.3	8.7
6	鉱油 (500ニュートラル)	0.02	97.4	11.1
7	ヤシ油脂肪酸メチル	0.10	3.2	1.3

実施例 1 ～ 1 4

製造例 1 ～ 1 4 で得られたエステルの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

実施例 1 5

製造例 2 のエステルと製造例 3 のエステルとを重量比 1 : 1 で混合し、実施例 1 5 の化合物とし、このものの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

第3表 加水分解安定性

実施例	エステル名 [略称]	酸価 (mgKOH/g) 試験前	酸価 (mgKOH/g) 試験後	鉄線状態 重量変化 (mg)	表面状態
1	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル) [DOTP]	0.01	0.15	-0.3	○
2	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(イソデシル) [DIDTP]	0.02	0.09	-0.5	○
3	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-テトラデシル)	0.02	0.12	-0.6	○
4	混合エステル1	0.03	0.14	0	○
5	混合エステル2	0.03	0.14	-0.4	○
6	4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	0.15	-0.2	○
7	1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	0.11	-0.6	○
8	1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(イソデシル)	0.01	0.12	-0.2	○
9	1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(n-テトラデシル)	0.02	0.14	-0.4	○
10	混合エステル3	0.02	0.13	-0.2	○
11	4-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.02	0.10	-0.5	○
12	1,3-シクロヘキサジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	0.28	-0.6	○
13	1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジ(イソデシル)	0.02	0.35	-0.5	○
14	1,2,4-シクロヘキサトリカルボン酸トリ(イソデシル)	0.03	0.27	-0.3	○
15	混合エステル4	0.02	0.10	-0.5	○

混合エステルの組成：酸成分／アルコール成分

混合エステル1：4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸／n-テトラデカノール50モル%とイソデカノール50モル%との混合物
 混合エステル2：4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸／n-テトラデカノール30モル%とイソデカノール70モル%との混合物
 混合エステル3：1,2-シクロヘキサジカルボン酸／n-テトラデカノール50モル%とイソデカノール50モル%との混合物
 混合エステル4：製造例2の化合物50重量%および製造例3の化合物50重量%

実施例 1 6

製造例 1 のエステルと鉱油（500 ニュートラル）とを重量比 1 : 1 で混合し、得られた混合油の動粘度、流動点および加水分解安定性を測定した。その結果を第 4 表に示す。

実施例 1 7

製造例 2 のエステルと牛脂とを重量比 1 : 1 で混合し、得られた混合油の動粘度、流動点および加水分解安定性を測定した。その結果を第 4 表に示す。

実施例 1 8

製造例 4 のエステルと牛脂とを重量比 1 : 1 で混合し、得られた混合油の動粘度、流動点および加水分解安定性を測定した。その結果を第 4 表に示す。

実施例 1 9

製造例 4 のエステルとトリメリット酸トリ（2-エチルヘキシル）とを重量比 1 : 1 で混合し、得られた混合油の動粘度、流動点および加水分解安定性を測定した。その結果を第 4 表に示す。

実施例 2 0

製造例 4 のエステルとトリメチロールプロパントリオレートとを重量比 1 : 1 で混合し、得られた混合油の動粘度、流動点および加水分解安定性を測定した。その結果を第 4 表に示す。

実施例 2 1

製造例 10 のエステルと牛脂とを重量比 1 : 1 で混合し、得られた混合油の動粘度、流動点および加水分解安定性を測定した。その結果を第 4 表に示す。

比較例 1 ~ 4

製造比較例 1 ~ 4 で得られたエステルの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第 4 表に示す。

比較例 5

市販の牛脂をそのまま試料油とし、加水分解安定性を評価した。得ら

れた結果を第4表に示す。

比較例6

パラフィン系ニュートラル油（500ニュートラル）をそのまま比較例5の試料油とし、動粘度および流動点を評価した。得られた結果を第4表に示す。

比較例7

ヤシ油脂肪酸の $C_{12} \sim C_{18}$ 留分のメチルエステルの加水分解安定性を評価した。評価結果を第4表に示す。

第4表 各種物性試験

	基油の成分	流動点 (°C)	動粘度 [mm ² /s]		加水分解安定性、 酸価 [mgKOH/g] 試験前	試験後	鉄線状態 重量変化 (mg)	表面状態
			40°C	100°C				
実施例 16	DOTP 50重量% 鉱油 (500ニュートラル) 50重量%	-37.5	57.6	7.3	0.02	0.1	-0.2	○
17	DIDTP 50重量% 牛脂 50重量%	0	34.4	6.7	1.35	11.2	-0.3	△
18	混合エステル1 50重量% 牛脂 50重量%	0	34.5	6.9	1.38	8.5	-0.3	△
19	混合エステル1 50重量% TOTM 50重量%	-32.5	62.9	7.1	0.01	0.2	-0.4	○
20	混合エステル1 50重量% TMPトリオレート50重量%	-30.0	43.7	8.2	0.02	2.6	-0.2	○
21	混合エステル3 50重量% 牛脂 50重量%	-2.5	31.1	6.7	1.35	8.2	-0.2	△
比較例 1	トリメチロールプロパントリオレート [TMPトリオレート]	-37.5	58.9	11.2	0.02	19.9	-0.2	×
2	バルミチン酸2-エチルヘキシル	-2.5	8.1	2.7	0.02	0.44	-0.3	×
3	ステアリン酸イソブチル	22.5	7.5	2.5	0.03	0.37	+0.5	△
4	トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル) [TOTM]	-43.0	97.3	8.9	0.01	0.40	-1.3	○
5	牛脂	12.5	41.3	8.7	2.66	100	-3.3	×
6	鉱油 (500ニュートラル)	-12.5	97.4	11.1	0.02	0.02	+0.1	△
7	ヤシ油脂肪酸メチル	0	3.2	1.3	0.10	5.8	-1.3	×

混合エステル1の組成：酸成分／アルコール成分
 混合エステル2：4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸／n-テトラデカノール50モル%とイソデカノール50モル%との混合物
 混合エステル3：1, 2-シクロヘキサジカルボン酸／n-テトラデカノール50モル%とイソデカノール50モル%との混合物

製造例 15

攪拌機、温度計、冷却管付き水分分留器を備えた4ツ口フラスコ1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物（本品は4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物を核水添することにより調整した）243.2g（1.6モル）およびイソヘプタノール408.3g（3.5モル）を仕込み、テトライソプロピルチタネート触媒の存在下、減圧下にて200℃まで昇温した。生成した水を水分分留器にとりながらエステル化反応を約9時間行った。反応後、過剰のイソヘプタノールを蒸留で除去し、苛性ソーダで中和し、その後中性になるまで水洗した。その後、活性炭処理を行い、濾過後、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル483.0gを得た。酸価および流動点を第5表に示す。

製造例 16～25

製造例13と同様の方法により、第5表に示す各エステルを得た。各エステルの酸価および動粘度を同表に示す。

第5表 エステルの性状

製造例	生成エステル名	酸 価 [mgKOH/g]	動粘度 [mm ² /s] 40℃ 100℃
15	1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジイソヘプチル	0.01	12.4 2.9
16	1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	18.0 3.4
17	1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)	0.02	28.4 4.7
18	1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(2,6-ジメチル-4-ヘプチル)	0.02	25.6 4.6
19	混合エステル5	0.01	23.2 4.1
20	混合エステル6	0.01	135.7 9.2
21	混合エステル7	0.01	27.0 4.6
22	混合エステル8	0.01	21.0 4.1
23	1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジイソデシル	0.01	29.8 4.8
24	1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジシクロヘキシル	0.02	243.2 13.6
25	3-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.03	18.2 3.5

注) 混合エステルの組成: 酸成分/アルコール成分

混合エステル5: 1,2-シクロヘキサジカルボン酸/3,5,5-トリメチルヘキサノールと2-エチルヘキサノールとの等モル混合物

混合エステル6: 1,2-シクロヘキサジカルボン酸/3,5,5-トリメチルヘキサノールとシクロヘキサノールとの等モル混合物

混合エステル7: 1,2-シクロヘキサジカルボン酸/3,5,5-トリメチルヘキサノールと2,6-ジメチル-4-ヘプタノールとの等モル混合物

混合エステル8: 1,2-シクロヘキサジカルボン酸/n-ノナノールと2,6-ジメチル-4-ヘプタノールとの等モル混合物

製造例 26～32

製造例 15 と同様の方法により、第 6 表に示す各エステルを得た。各エステルの酸価および動粘度を同表に示す。

製造例 33

ピロメリット酸無水物と 3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを原料としてエステル化し、得られたピロメリット酸テトラ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル) を核水添することにより 1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸テトラ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル) を調製した。酸価および動粘度を第 6 表に示す。

第6表 エステルの性状

製造例	生成エステル名	酸 価 [mgKOH/g]	動粘度 40℃	動粘度 [mm ² /s] 100℃
26	4-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.02	18.8	3.6
27	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.01	17.8	3.4
28	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ (3,5,5-トリメチルヘキシル)	0.03	29.4	4.7
29	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソヘプチル	0.03	12.7	2.9
30	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ (シクロヘキシル)	0.02	244.1	13.5
31	3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.05	18.2	3.4
32	4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.01	18.8	3.6
33	1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸テトラ (3,5,5-トリメチルヘキシル)	0.04	449.3	24.2

製造比較例 8 ～ 1 1

製造例 1 5 と同様の方法により、第 7 表に示す各エステルを得た。各エステルの酸価および動粘度を第 7 表に示す。

製造比較例 1 2

原料としてピロメリット酸無水物および 3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを用い、製造例 1 3 と同様の方法によりエステル化し、ピロメリット酸テトラ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル) を得た。酸価および流動点を第 7 表に示す。

製造比較例 1 3 ～ 1 8

市販の可塑剤用として用いる脂肪族二塩基酸エステルおよび芳香族エステルを用意した。

第7表 エステルの性状

製造 比較例	生成エステル名	酸 価 [mgKOH/g]	動粘度 [mm ² /s] 40℃	動粘度 [mm ² /s] 100℃
8	トリメチロールプロパントリ (3,5,5-トリメチルヘキサノエート)	0.02	50.4	7.0
9	ペンタエリスリトールテトラ (3,5,5-トリメチルヘキサノエート)	0.06	112.9	11.4
10	混合エステル9	0.03	80.3	9.0
11	混合エステル10	0.01	73.8	8.7
12	ピロメリット酸テトラ (3,5,5-トリメチルヘキシル)	0.02	353.9	23.0
13	アジピン酸ジイソデシル	0.02	14.0	3.6
14	アジピン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.02	7.8	2.3
15	フタル酸ジイソブチル	0.01	10.6	2.3
16	フタル酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.01	27.2	4.2
17	フタル酸ジイソデシル	0.02	42.9	5.2
18	トリメリット酸トリ (2-エチルヘキシル)	0.01	97.3	8.9

注) 混合エステルの組成: 酸成分/アルコール成分

混合エステル9: 2-エチルヘキサン酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸との等モル混合物/ペンタエリスリトール

混合エステル10: カブリン酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸との等モル混合物/ペンタエリスリトール

実施例 22 ～ 32

製造例 15 ～ 25 で得られたエステルの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第 8 表に示す。

実施例 33 ～ 40

製造例 26 ～ 33 で得られたエステルの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第 9 表に示す。

比較例 8 ～ 12

製造比較例 8 ～ 12 で得られたエステルの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第 10 表に示す。

比較例 13 ～ 18

市販の可塑剤用として用いる脂肪族二塩基酸エステルおよび芳香族エステルを比較例 13 ～ 18 のエステルとし、それらの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第 10 表に示す。

第8表 加水分解安定性

実施例	エステル名	酸価 [mgKOH/g] 試験前 試験後	銅	銅	アルミ	試験後の 油の状態
22	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル	0.01 0.48	○	△	○	白色
23	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01 0.52	○	△	○	白色
24	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)	0.02 0.58	△	△	○	白色
25	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2,6-ジメチル-4-ヘプチル)	0.02 0.20	○	△	○	白色
26	混合エステル5	0.01 0.56	○	△	○	白色
27	混合エステル6	0.01 0.32	○	△	○	白色
28	混合エステル7	0.01 0.29	○	△	○	白色
29	混合エステル8	0.01 0.18	○	△	○	白色
30	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル	0.01 0.18	○	△	○	白色
31	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル	0.02 0.18	○	○	○	白色
32	3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.03 0.57	△	△	○	白色

注) 混合エステルの組成: 酸成分/アルコール成分

混合エステル5: 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸/3,5,5-トリメチルヘキサノールと2-エチルヘキサノールとの等モル混合物

混合エステル6: 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸/3,5,5-トリメチルヘキサノールとシクロヘキサノールとの等モル混合物

混合エステル7: 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸/3,5,5-トリメチルヘキサノールと2,6-ジメチル-4-ヘプタノール

との等モル混合物

混合エステル8: 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸/n-ノナノールと2,6-ジメチル-4-ヘプタノールとの等モル混合物

第9表 加水分解安定性

実施例	エステル名	酸価 [mgKOH/g] 試験前	試験後	銅	アルミ	試験後の 油の状態
33	4-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.02	0.52	△	○	白色
34	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	0.51	△	○	淡黄色
35	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)	0.03	0.55	△	○	淡黄色
36	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソヘプチル	0.03	0.52	○	○	白色
37	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(シクロヘキシル)	0.02	0.19	△	○	淡黄色
38	3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.05	0.70	△	○	淡黄色
39	4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	0.68	△	○	淡黄色
40	1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸テトラ(3,5,5-トリメチルヘキシル)	0.04	0.35	○	○	白色

第10表 加水分解安定性

比較例	エステル名	酸価 [mgKOH/g] 試験前	試験後	銅	アルミ	試験後の 油の状態
8	トリメチロールプロパントリ (3,5,5-トリメチルヘキサノエート)	0.02	6.07	×	○	白色
9	ペンタエリスリトールテトラ (3,5,5-トリメチルヘキサノエート)	0.06	8.00	×	△	淡黄色
10	混合エステル9	0.03	4.05	○	△	淡黄色
11	混合エステル10	0.01	36.00	○	○	淡黄色
12	ピロメリット酸テトラ (3,5,5-トリメチルヘキシル)	0.02	57.39	×	○	茶色
13	アジピン酸ジイソデシル	0.02	47.99	×	○	濃褐色
14	アジピン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.02	74.30	×	○	茶色
15	フタル酸ジイソブチル	0.01	2.75	△	○	白色
16	フタル酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.01	2.26	×	△	白色
17	フタル酸ジイソデシル	0.02	1.28	△	○	白色
18	トリメリット酸トリ (2-エチルヘキシル)	0.01	10.02	△	○	白色

注) 混合エステルの組成: 酸成分/アルコール成分

混合エステル9: 2-エチルヘキサノ酸と3,5,5-トリメチルヘキサノ酸との等モル混合物/ペンタエリスリトール

混合エステル10: カプリル酸と3,5,5-トリメチルヘキサノ酸との等モル混合物/ペンタエリスリトール

第11表 各種物性試験

例	動粘度 [mm ² /s] 40℃ 100℃	体積固有抵抗 [Ω・cm]	フロン相溶性 低温側 (℃) 高温側 (℃)	加水分解安定性 (酸価 [mgKOH/g]) 試験前 試験後
実施例41	52.8	2×10 ¹³	-19	0.03
実施例42	7.04	2×10 ¹³	>100	3.98
比較例19	52.1	2×10 ¹³	-25	0.03
比較例20	7.05	2×10 ¹³	>100	2.83
	-	7×10 ¹³	-40	-
	-	2×10 ¹³	-27	-

実施例 4 1

1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)とペンタエリスリトールテトラ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート)とを重量比1:1で混合し、得られた混合エステルは、動粘度、体積固有抵抗、フロン相溶性および加水分解安定性を測定した。その結果を第11表に示す。

実施例 4 2

1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、ペンタエリスリトールテトラ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート)、トリメチロールプロパントリ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート)を重量比1:1:1で混合し、得られた混合エステルは、動粘度、体積固有抵抗、フロン相溶性および加水分解安定性を測定した。その結果を第11表に示す。

比較例 1 9 ~ 2 0

製造比較例8~9のエステルを比較例19~20のエステルとして用い、実施例41と同様の方法により体積固有抵抗、フロン相溶性を測定した。その結果を第11表に示す。

実施例1~15から明らかなように、脂環式ポリカルボン酸エステルは加水分解安定性が良好で酸価の上昇が小さく、金属表面の変化はほとんど観られない。これに対し、比較例1~7に示すようにトリメチロールプロパンオレイン酸エステル、脂肪酸モノエステル、および牛脂は、酸価の上昇が大きく金属の腐食も大きい。また、実施例16~21に示すように、脂環式ポリカルボン酸エステルと比較例の鉱油や他のエステルとを併用した場合も、比較例の試料油を単独で用いた場合に比べて加水分解安定性が改善される。

さらに、実施例22~40で示すように、本発明に係る脂環式ポリカルボン酸エステルは、加水分解安定性に優れると共に実施例41および42で示すように冷凍機油として要求される冷媒相溶性、体積固有抵抗

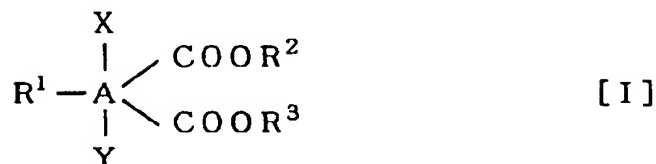
も良好であり、ハイドロフルオロカーボン系冷媒用として高品質冷凍機油を提供することができる。

産業上の利用可能性

本発明の脂環式ポリカルボン酸エステルを含有する潤滑油は加水分解安定性に優れ苛酷な条件下において酸価の上昇も低く、金属の表面変化も小さく、また、各用途において要求される性状も有することから、切削油、圧延油、研削油、引拔油、プレス加工油等の金属加工油、油圧作動油、繊維用油剤、グリースをはじめ、エマルジョンとして、または水の混入条件下で使用される種々の用途にわたる潤滑油の基油に用いることができる。また、低温でフロンとの相溶性にも優れ、分子中に塩素原子を含まないハイドロフルオロカーボン、例えば、HFC-134a、HFC-134、HFC-125、HFC-32、HFC-143aおよびそれらの混合物を冷媒とする冷凍機用潤滑油の基油として用いることができ、産業上の利用価値は極めて大きい。

請 求 の 範 囲

1. 下記の一般式 [I]



(上記一般式 [I] において、Aはシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、R¹は水素原子またはメチル基を表し、Xは水素原子またはCOOR⁴を表し、Yは水素原子またはCOOR⁵を表し、R²、R³、R⁴、R⁵は互いに同一でもまたは異なるものでもよく、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基または炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基を表す。)

で表される脂環式ポリカルボン酸エステルの1種または2種以上を含有することを特徴とする潤滑油。

2. 前記脂環式ポリカルボン酸エステルが、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびそれらの無水物よりなる群から選択される1種または2種以上の化合物を酸成分とするエステルである請求の範囲第1項に記載の潤滑油。

3. 前記脂環式ポリカルボン酸エステルが、イソブタノール、シクロヘキサノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、イソデカノール、イソウンデカノール、イソトリデカノール、イソオクタデカノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-デカノール、

n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノールおよびn-オクタデカノールよりなる群から選択される1種または2種以上の化合物をアルコール成分とするエステルである請求の範囲第1項に記載の潤滑油。

4. 前記潤滑油が金属加工用潤滑油である請求の範囲第1項～第3項のいずれかの項に記載の潤滑油。

5. 前記一般式〔1〕で表される脂環式ポリカルボン酸エステルにおいて、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 中に占める炭素数1～18の直鎖状のアルキル基の含有量が50モル%以下である請求の範囲第4項に記載の金属加工用潤滑油。

6. 前記脂環式ポリカルボン酸エステルの含有率が10重量%以上である請求の範囲第4項に記載の金属加工用潤滑油。

7. 前記潤滑油が冷凍機用潤滑油である請求の範囲第1項～第3項のいずれかの項に記載の潤滑油。

8. 前記脂環式ポリカルボン酸エステルが、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびそれらの無水物よりなる群から選択される1種または2種以上の化合物を酸成分とするエステルである請求の範囲第7項に記載の冷凍機用潤滑油。

9. 前記脂環式ポリカルボン酸エステルが、シクロヘキサノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノールおよび3, 5, 5-トリメチルヘキサノールよりなる群から選択される1種または2種以上の化合物をアルコール成分とするエステルである請求の範囲第7項に記載の冷凍機用潤滑油。

10. 前記脂環式ポリカルボン酸エステルが、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4

ーヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、
1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘ
キセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン
-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2
-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1,
2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチ
ル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチ
ルヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ
(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセ
ン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4
-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5
-トリメチルヘキシル)、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカル
ボン酸テトラ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)よりなる群から選択
される1種または2種以上のエステルである請求の範囲第7項に記載の
冷凍機用潤滑油。

11. 前記一般式[1]で表される R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 中に占める
炭素数3~18の直鎖状のアルキル基の含有量が50モル%以下である
請求の範囲第7項に記載の冷凍機用潤滑油。

12. 前記脂環式ポリカルボン酸エステルの含有率が10重量%以上で
ある請求の範囲第7項に記載の冷凍機用潤滑油。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl ⁶ C10M105/36, C10N30:00, 30:12, 40:24, 40:30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl ⁶ C10M105/36, C10N30:00, 30:12, 40:24, 40:30		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 8-134481, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), May 28, 1996 (28. 05. 96), Claim; columns 3 to 4, 8 to 12 (Family: none)	1-3, 7-12
X	JP, 63-205394, A (New Japan Chemical Co., Ltd.), August 24, 1988 (24. 08. 88), Claim; page 2, lower left column; page 3, upper left column (Family: none)	1 - 6
A		7 - 12
X	JP, 63-139150, A (Shell International Research Maatschappij B.V.), June 10, 1988 (10. 06. 88), Claim; page 7, upper left column & EP, 266848, A & US, 4786427, A	1 - 3
X	JP, 59-191797, A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), October 30, 1984 (30. 10. 84), Claim; page 7 (Family: none)	1 - 3
X	US, 4464277, A (Standard Oil Co. (Indiana)),	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search March 10, 1997 (10. 03. 97)		Date of mailing of the international search report March 18, 1997 (18. 03. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03634

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	August 7, 1984 (07. 08. 84), Claims (Family: none) JP, 47-42583, A (Monsanto Co.), December 16, 1972 (16. 12. 72), Claim; page 6, lower right column & DE, 2223307, A & FR, 2137753, A & US, 3835050, A & GB, 1394441, A & GB, 1394442, A 7 GB, 1394443, A	1 - 3

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 96/03634

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C10M105/36, C10N30:00, 30:12, 40:24, 40:30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C10M105/36, C10N30:00, 30:12, 40:24, 40:30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	J P, 8-134481, A (松下電器産業株式会社) 28. 5月. 1996 (28. 05. 96) 特許請求の範囲, 第3-4, 8-12欄 (ファミリーなし)	1-3, 7-12
X	J P, 63-205394, A (新日本理化学株式会社) 24. 8月. 1988 (24. 08. 88) 特許請求の範囲, 第2頁左下欄, 第3頁 左上欄	1-6
A	(ファミリーなし)	7-12
X	J P, 63-139150, A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マートス ハツペイ・ペー・ヴェー) 10. 6月. 1988 (10. 06. 88) 特許請求の範 囲, 第7頁左上欄 & E P, 266848, A & U S, 4786427, A	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 03. 97

国際調査報告の発送日

18.03.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今村 玲英子

印

4 H 9547

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 59-191797, A (日本石油化学株式会社) 30. 10月. 1984 (30. 10. 84) 特許請求の範囲, 第7頁 (ファミリーなし)	1-3
X	US, 4464277, A (Standard Oil Company (Indiana)) 7. 8月. 1984 (07. 08. 84) Claims (ファミリーなし)	1
X	J P, 47-42583, A (モンサント・カンパニー) 16. 12月. 1972 (16. 12. 72) 特許請求の範囲, 第6頁右下欄 &DE, 2223307, A &FR, 2137753, A &US, 3835050, A &GB, 1394441, A &GB, 1394442, A &GB, 1394443, A	1-3